



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61295388 A**(43) Date of publication of application: **26.12.86**

(51) Int. Cl.

C25B 11/20(21) Application number: **60136492**(22) Date of filing: **21.06.85**(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**(72) Inventor: **FUJITA YUKO
MUTO TAMOTSU****(54) PRODUCTION OF ION EXCHANGE RESIN
MEMBRANE-ELECTRODE JOINED BODY****(57) Abstract:**

PURPOSE: To produce an ion exchange resin membrane-electrode joined body having a large working area by dissolving a metallic compound in a soln. of an ion exchange resin contg. fluorine in an org. solvent, treating the resulting soln. with a reducing agent, and applying it to a membrane of an ion exchange resin contg. fluorine.

CONSTITUTION: A compound contg. a catalytic metal such as a salt or ammine complex of a platinum group metal is dissolved in a soln. prepd. by dissolving an ion exchange resin having a polymer contg. fluorine as

the skeleton such as perfluorocarbonsulfonic acid resin in an org. solvent such as lower aliphatic alcohol or a mixture of the org. solvent with water. The soln. may be mixed with an aqueous soln. of the metallic compound. The resulting soln. is treated with a reducing agent such as hydrazine to deposit the catalytic metal. The ion exchange resin soln. contg. the dispersed or suspended fine metallic particles is applied to one side or both sides of a membrane of an ion exchange resin having a polymer contg. fluorine as the skeleton. The solvent is then evaporated. Thus, an ion exchange resin membrane-electrode joined body having an increased practical working area is obtd.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-295388

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月26日

C 25 B 11/20

8520-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法

⑮ 特 願 昭60-136492

⑯ 出 願 昭60(1985)6月21日

⑰ 発 明 者 藤 田 雄 耕 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑱ 発 明 者 武 藤 保 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 彬

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法

2. 特許請求の範囲

含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂の有機溶媒溶液中もしくは有機溶媒と水との混合溶媒溶液中に金属を含む化合物を溶解せしめるか又は金属を含む化合物の水溶液を混合せしめた混合液に還元剤を作用せしめることにより、金属を析出せしめて得られる金属が分散懸濁するイオン交換樹脂の繊維もしくは該溶液とフッ素樹脂系溶液との混合懸濁液を含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂の片面もしくは両面に塗着せしめることを特徴とするイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法。

3. 発明の詳盡な説明

産業上の利用分野

本発明はイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明はイオン交換樹脂膜を固体電解質とする各種電気

化学装置に用いられるイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。

従来技術

イオン交換樹脂膜を固体電解質とする電気化学装置には、燃料電池、水電解槽、食塩電解槽、酸素分離装置、塩酸濃縮槽あるいは水電解式濃縮センサなどがある。これらの電気化学装置においては、一般にイオン交換樹脂膜に電極が一体に接合されたものが用いられる。イオン交換樹脂膜に電極を接合する方法としては、電極触媒粉末とフッ素樹脂結合剤との混合物をホットプレスする方法(例えば特公昭58-15544号)と、電解メッキ法(例えば特開昭55-38934号)とが提案されている。

発明が解決しようとする問題点

従来のイオン交換樹脂膜-電極接合体においては、ホットプレス法にしる電解メッキ法にしる、電極反応サイトが電解質であるイオン交換樹脂膜と電極との接合部である二次元的な界面に局限されていたため、実質的な作用面積が小さかった。

問題点を解決するための手段

特開昭61-295388 (2)

本発明は、含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂の有機溶媒溶液もしくは有機溶媒と水との混合溶媒溶液に融媒金属を含む化合物を直接溶解せしめるか又は融媒金属を含む化合物の水溶液を混合せしめたものに還元剤を添加せしめることにより、金属を析出せしめて得られる金属が分散懸濁せるイオン交換樹脂の溶媒もしくは該溶媒とフッ素樹脂懸濁液との混合懸濁液をイオン交換樹脂膜に透過せしめることによって、上述の如き問題を解決せんとするものである。

作 用

含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂には、例えばパーフルオロカーボンスルホン樹脂がある。パーフルオロカーボンスルホン樹脂は、高温高圧下では低級脂肪族アルコールあるいはジメチルスルフォキシドなどの有機溶媒に溶解することが知られている。このようなパーフルオロカーボンスルホン樹脂の溶媒は例えばアメリカのアルドリッチケミカル社からナフィオン溶液（低級脂肪族アルコールと水との混合懸濁液）

液）という商標で発売されている。

上記パーフルオロカーボンスルホン樹脂の溶媒に融媒金属を含む化合物を直接溶解させるか又は融媒金属を含む化合物の水溶液を混合すると、スルホン基の水素イオンと融媒金属イオンあるいは融媒金属を含むカチオンとの置換が起こり、パーフルオロカーボンスルホン樹脂に融媒金属が固定されたような形になる。このような混合溶液を還元剤で処理すると融媒金属が析出し、イオン交換樹脂溶媒の中で、微細に分散懸濁する。このようなイオン交換樹脂の溶媒もしくは該溶媒とフッ素樹脂懸濁液との混合懸濁液を含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂膜に透過し、溶媒を揮発せしめると、イオン交換樹脂と融媒金属-イオン交換樹脂混合体との混合体が形成される。なお、塗着したのち、常温でプレスするか加熱してプレスすると接合強度が大きくなる。かくして、イオン交換樹脂と融媒金属-イオン交換樹脂混合体との混合体が完成する。融媒金属-イオン交換樹脂混合体は電極として作用する。

このようなイオン交換樹脂-電極混合体においては、電極の中のイオン交換樹脂も固体電解質として機能するので、反応サイトは従来のようにイオン交換樹脂と電極との二次元的な界面だけでなく、電極の中の融媒金属とイオン交換樹脂との接点をも含めた三次元的な拡がりをもつことになり、実質的な電極作用面積が増大し、このような混合体を電気化学装置に適用したとき、各種特性が向上する。

融媒金属としては、白金族金属を用いるのが適当である。また融媒金属を含む化合物としては、融媒金属の塩もしくはロアンミン錯体が適当である。さらに還元剤としては、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウムあるいは水素が適用可能である。

なお、電極の膜、カーボン粉末を混合懸濁液の中に添加すると、融媒金属の使用量を減量することができるという意味で効果的なことがある。

実施例

次に本発明によるイオン交換樹脂-電極混合体の製造法の一実施例を説明する。

直径が120mmのパーフルオロカーボンスルホン樹脂膜であるデュポン社（アメリカ）製のナフィオン117膜の片面の中心部の直径80mmの部分に、無毒メッキ法により白金を接合せしめた。次にナフィオン117の5%有機溶媒-水混合溶液（アルドリッチケミカル社（アメリカ）製、有機溶媒は低級脂肪族アルコール）10ccの中に、クロロペンタアンモニウム白金クロライド（ $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl$ ）の水溶液（白金として2mg/ccを含む）を10cc加え、しばらく放置することにより、ナフィオン117溶媒中のスルホン基の水素イオンとクロロペンタアンモニウム白金イオン（ $[Pt(NH_3)_5Cl]^+$ ）とを置換した。次に5%の水素化ホウ素ナトリウムの水溶液を加え、クロロペンタアンモニウム白金イオンを還元して白金を析出させた。このとき、微細な白金の粒子が溶液の中に分散懸濁される。次にこの分散懸濁液に、ポリ4フッ化エチレンの60%水懸濁液を3cc添加したものを、上述の白金を接合したナフィオン117膜の白金が接合されてい

特開昭61-295388 (2)

ない面に吹き付け、100℃の温度、100Kg/cm²の圧力でプレスした。そして最後に上述のナフィオン膜-電極接合体を洗浄し、乾燥して、白金とナフィオン117とポリ4フッ化エチレン以外のすべての成分を除去した。かくして、イオン交換樹脂膜-電極接合体を完成した。

上記のようにして得られたイオン交換樹脂膜-電極接合体は、無電解メッキ法により接合された白金電極を陽極とし、白金とナフィオン117とポリ4フッ化エチレンとの混合物膜からなる陰極を陰極とし、この陰極に空気を供給し、陽極に水を供給すると、空気から酸素を電気化学的に分離する装置となる。

発明の効果

上述の実施例で得られたイオン交換樹脂膜-電極接合体をAとし、陰極を上述の実施例と同様にして形成し、陰極をホットプレス法で白金ブラックとポリ4フッ化エチレンとの混合物により形成した従来方法によるイオン交換樹脂膜-電極接合体をBとし、それぞれを用いて電気化学的酸素分

離装置を構成し、電流-電圧特性を求めたところ、図に示すような結果が得られた。この図から明らかのように、本発明によって得られたイオン交換樹脂膜-電極接合体の方がよりすぐれた特性を示すことが顕著としている。これは電極膜を電極陰極とイオン交換樹脂との混合層から形成することによって、実質的な作用面積が増大したからに違ならない。

以上のように本発明方法によれば、従来の無電解メッキ法、ホットプレス法に比べて、実質的な作用面積の多いイオン交換樹脂膜-電極接合体を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法および従来方法によって得られたイオン交換樹脂膜-電極接合体を電気化学的酸素分離装置に用いた場合の電流-電圧特性を示す図である。

代理人 井野士 鈴木 附

